

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000086825 A**

(43) Date of publication of application: **28.03.00**

(51) Int. Cl. **C08L 21/00**
B29C 35/02
B60C 1/00
C08J 3/24
C08K 5/541
// B29K105:06
B29K105:24
B29L 30:00

(21) Application number: **11217825**

(22) Date of filing: **30.07.99**

(30) Priority: **01.08.98 DE 98 19834804**

(71) Applicant: **CONTINENTAL AG**

(72) Inventor: **OBRECHT WERNER DR**
SCHOLL THOMAS
WENDLING PETER
WELL MICHAEL DR
MONROY VICTOR DR

(54) RUBBER MIXTURE

(57) Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a material showing a hysteresis action improved in a vulcanized state by formulating a gel having an electrophilic center on the surface and a material acting as a binder between a gel and a filler to a mixture containing a rubber component, the filler having a nucleophilic group on the surface and an additive.

SOLUTION: A rubber mixture comprises practically a rubber wherein a particle size has 3×10^{-9} – 1×10^{-6} m and 1–15 of a swelling index in toluene. A gel

having an electrophilic center uses a material acting as a binder represented as $X-R_1-SI(R_2)_3$. Wherein X is a nucleophilic group; R₁ is a 1–6C straight chain a branched chain, a cyclic alkyl or phenyl; R₂ is an alkyl and an alkoxy or only an alkoxy; and the carbon chain has carbon atoms up to 6 in total which may be either straight or branched chain. The case which contains the gel of 10–110 phr and silic acid of 10–110 phr at the standards of all mixture in the rubber is specifically preferable. If this mixture is used for tire, rolling resistance reduces.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-86825

(P2000-86825A)

(43) 公開日 平成12年3月28日 (2000.3.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 L 21/00		C 0 8 L 21/00	
B 2 9 C 35/02		B 2 9 C 35/02	
B 6 0 C 1/00		B 6 0 C 1/00	A
C 0 8 J 3/24	C E Q	C 0 8 J 3/24	C E Q A
C 0 8 K 5/54		C 0 8 K 5/54	

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-217825
(22) 出願日 平成11年7月30日 (1999.7.30)
(31) 優先権主張番号 1 9 8 3 4 8 0 4 : 5
(32) 優先日 平成10年8月1日 (1998.8.1)
(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 390040431
コンティネンタル・アクチエンゲゼルシャ
フト
CONTINENTAL AKTIENG
ESELLSCHAFT
ドイツ連邦共和国、30165 ハノーバー、
ヴァーレンツ アルター・ストラーセ、9
(72) 発明者 ヴエルナー・オブレヒト
ドイツ連邦共和国、47447 メールス、ホ
ルダーベルガーストラーセ、108
(74) 代理人 100069556
弁理士 江崎 光史 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム混合物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 加硫状態で改善されたヒステリシス挙動を示し、タイヤに使用した場合でも転がり抵抗が低減されているゴム混合物の提供。

【解決手段】 ゴム混合物が a) 実質的にゴムよりなり表面に求電子性中心を有するゲルを含有しそして更に b) 連結剤として作用する次の構造式：



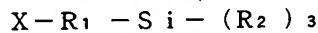
〔式中、Xは求核性基、ただしR₃はアルキル基またはフェニル基であり、R₁は直鎖状のまたは枝分かれしたまたは環状のアルキル残基またはフェニル残基であり、R₂はアルキル残基およびアルコキシ基であるかまたはアルコキシ基だけである〕で表される物質を含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 種類のゴム成分、および表面に求核性基、特に OH 基を持つ少なくとも 1 種類の第一のフィラー並びに通例に使用される添加物を含有するゴム混合物において、このゴム混合物が

a) 別のフィラーとして、実質的にゴムよりなり $3 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-6}$ m の粒度および 1 ~ 15 のトルエン中膨潤指数を有しそして表面に求電子性中心を有するゲルを含有しそして更に、

b) ゲル粒子と第一のフィラーとの間で連結剤として作用する次の構造式：



【式中、X は求核性基、特に好ましくは $-NH_2$ 、 $-SH$ 、 $-NHR_3$ であり、ただし R_3 は炭素原子数 3 までのアルキル基またはフェニル基であり、

R_1 は全部で 6 個までの炭素原子を有する直鎖状のまたは枝分かれしたまたは環状のアルキル残基またはフェニル残基であり、

R_2 はアルキル残基およびアルコキシ残基であるかまたはアルコキシ残基だけであり、その際に炭素鎖は全部で 6 個までの炭素原子を有しかつ直鎖状でも分岐していてもよくそして R_2 は互いに同一でも異なっているもよい。】で表される物質を含有することを特徴とする、上記ゴム混合物。

【請求項 2】 物質 b) がアミノプロピルトリエトキシシランである請求項 1 に記載のゴム混合物。

【請求項 3】 物質 b) が 3- (2-アミノエチルアミノ) - プロピルトリメトキシシランである請求項 1 に記載のゴム混合物。

【請求項 4】 第一のフィラーの求核性基がシラノール基である請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載のゴム混合物。

【請求項 5】 シラノール基を有するフィラーが珪酸である請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載のゴム混合物。

【請求項 6】 シラノール基を有するフィラーが、表面にシラノール基が存在するカーボンブラックである請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載のゴム混合物。

【請求項 7】 ゲルが p-クロロメチルスチレンで変性されかつ 1 ~ 15 重量% の膨潤指数および $3 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-6}$ m の粒度を有するスチレン-ブタジエン-ゴムである請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載のゴム混合物。

【請求項 8】 ゴム成分を天然ゴムおよび/または合成ポリイソプレンおよび/またはスチレン-ブタジエン-コポリマーおよび/またはポリブタジエンから選択する請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載のゴム混合物。

【請求項 9】 ゴム混合物中に 100 部の全ゴム重量を基準として 10 ~ 110 phr のゲルおよび 10 ~ 110 phr の珪酸を含有する請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載のゴム混合物。

【請求項 10】 請求項 1 ~ 9 のいずれか一つに記載のゴム混合物を自動車空気タイヤ、特にタイヤトレッドの製造に用いる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、少なくとも 1 種類のゴム成分、および表面に求核性基、特に OH 基を持つ少なくとも 1 種類のフィラー並びに通例に使用される添加物を含有するゴム混合物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ゴム混合物は色々な用途のゴム製品の製造に使用される。用途分野次第で相応するゴム混合物に色々な要求がある。例えばゴム混合物はゴム成分の他に完成のゴム製品の性質に重要な影響を及ぼす別の成分、例えばフィラー、老化防止剤および加硫剤も含有している。それ故に適当な性質のゴム製品を得るために適当な系、即ちポリマー/別の成分を用意しなければならない。フィラーはゴム混合物において非常に重要である。このものはゴム混合物の価格を下げるのに寄与するだけでなく、ゴムに特別な作用効果を与えるために利用される。それ故に非常に色々なフィラーをゴム混合物中に混入する試みが尽くされて来た。フィラーとして例えばカーボンブラックおよび珪酸は公知である。フィラーとして例えばカーボンブラックを含有するゴム生成物が十分な機械的負荷耐久性を有しているが、この混合物をタイヤトレッドで使用する場合に、相応するタイヤが高い転がり抵抗および悪い濡れ面滑り挙動を示すという欠点が生じることが判っている。この問題は、トレッド用混合物中に珪酸を混入し、ただしポリマーに結合させるためにフィラー活性剤も必要とすることで解決する試みがあった。フィラーとして珪酸をそしてフィラー活性剤として慣用されるオルガノシラン、例えばビス-3- (トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィドを含有するゴム生成物が今日の用途分野のためのゴム製品のヒステリシス挙動および強化に影響を及ぼすことが既に判っている。今日、自動車タイヤ、例えばタイヤトレッドの製造に、加硫した状態でタイヤに燃料消費量の減少をもたらす更に小さい転がり抵抗を与えるゴム混合物が要求されている。同時に他の性質、例えば耐久性または濡れ面滑り挙動にできるだけマイナスの影響を及ぼすべきでない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、加硫された状態で改善されたヒステリシス挙動を示し、その結果例えばこのゴム混合物をタイヤに使用した場合に転がり抵抗が低減されているゴム混合物を提供することである。更にこのエラストマー混合物は適当なフィラー系の使用によってより良好に強化されるべきである。

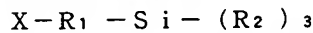
【0004】

【課題を解決するための手段】 この課題は本発明に従っ

て、ゴム混合物が

a) 別のフィラーとして、実質的にゴムよりなり $3 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ m}$ の粒度および $1 \sim 15$ のトルエン中膨潤指数を有しそして表面に求電子性中心を有するゲルを含有しそして更に

b) ゲル粒子と第一のフィラーとの間で連結剤として作用する次の構造式：



[式中、Xは求核性基、特に好ましくは $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{NHR}_3$ であり、ただし R_3 は炭素原子数3までのアルキル残基またはフェニル残基であり、 R_1 は全部で6個までの炭素原子を有する直鎖状のまたは枝分かれしたまたは環状のアルキル残基（例えば、 $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ （ $-\text{シクロヘキシル}$ ）、 $-\text{イソブチル}$ ）またはフェニル残基であり、 R_2 はアルキル残基およびアルコキシ残基であるかまたはアルコキシ残基だけであり、その際に炭素鎖は全部で6個まで、好ましくは3個までの炭素原子を有しかつ直鎖状でも分岐していてもよくそして R_2 は互いに同一でも異なってもよい。] で表される物質を含有することによって解決される。

【0005】表面に求核性基、特に好ましくは水酸基を持つ少なくとも1種類のフィラーと、ゲルでありかつ表面に求電子性中心を有する別の少なくとも1種類のフィラーとの組合せを少なくとも1種類の上述の連結剤との結合状態であるゴム混合物が加硫された状態で改善された減衰特性を優れた応力値と同時に有することが判った。それ故にかゝるゴム混合物は動的に強い応力の掛かるゴム製品の製造に使用することでき、そのゴム製品の可使期間を延ばすことができる。更に、特に自動車空気タイヤのトレッド用にこのゴム混合物を使用した場合には濡れ面滑り挙動を殆ど変えることなく転がり抵抗を低減することができる。

【0006】ゲルは実質的にゴム、即ち少なくとも1種類のゴム成分、例えばNR、BR、SBR、NBR、および場合によっては他の添加物、例えば老化防止剤より成る。

【0007】本発明のゴム混合物で使用される、表面に求電子性中心が存在するゲルのポリマーマトリックスの製造は次の様に行なうことができる：

1. 少なくとも2種類のモノマーの共重合、例えばブタジエンとp-クロロメチルスチレンとの共重合
2. ポリマーの（例えばグラフト反応による）後からの官能化、例えばスチレン-ブタジエン-コポリマーにp-クロロメチルスチレンをグラフトさせることによる官能化
3. ポリマーの（例えばエステル基の分裂による）後からの変性、例えばブタジエンとメチルアクリル酸メチルエステルとの重合および次いで加水分解。

【0008】ゲルの製造はポリマーのラテックス層から

行う。以下に詳細に説明する：例えば上述の方法1～3で製造できるゴムラテックスを適当に凝固させた後に架橋剤、例えば過酸化化物（例えばジクミルペルオキシド）の添加下に例えばオートクレーブ中で架橋させる。ゲル（本発明においては、追加的な架橋剤を添加することによって少なくとも予備架橋されているラテックスをゲルと称する）の膨潤指数が約1～15、好ましくは1～10に調整される程の量の架橋剤を添加する。しかしながらラテックスの表面を膨潤指数の調整（ゲルの製造）後に例えば上記の方法2および3に従って求電子性中心を有することも可能である。更にラテックス相にまたはゲルに別の添加物、例えば老化防止剤を添加することも可能である。ゲルを取り出し、濾過し、洗浄しそして重量が一定になるまで乾燥する。得られるゲルは $3 \sim 1000 \text{ nm}$ の粒度（超遠心分離法DIN 53206号に従って測定）を有している。

【0009】しかしながら予備架橋したあるいは架橋したラテックス（ゲル）を未架橋のラテックスと一緒に沈殿させる（マスターバッチの製造）ことも可能であり、その結果ゲルの特別単離を省くことができる。

【0010】ゲルの膨潤指数 (Q_1) は溶剤含有ゲルの重量 (20000回転/分の遠心分離処理後) と乾燥したゲルの重量から算出される：

$$Q_1 = \text{湿ったゲルの重量} / \text{乾燥したゲルの重量}$$

膨潤指数を測定するために例えば250mgのゲルを25mLのトルエン中で24時間、震盪下に膨潤させる。このゲルを遠心分離処理 (20000回転/分) し、秤量し (湿った状態の重量)、次いで重量が一定になるまで70℃で乾燥しそして再度秤量する (乾燥重量)。

【0011】ゲルの表面に基、例えばハロゲン (特に好ましくは塩素、臭素)、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 等が存在しており、これらがプラスの (求電子) 中心を生じさせ、この中心に上記の連結剤のXが求核攻撃 (求核置換) を行なうことができる。

【0012】ゲルがp-クロロメチルスチレンで変性した、1～15のトルエン中膨潤指数および $3 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ m}$ の粒度を有するスチレン-ブタジエン-ゴムである場合が特に有利である。

【0013】少なくとも表面に求核性基、特に水酸基を有しているフィラー、例えば珪酸での処理によりシラノール基および従って水酸基も表面に有している珪酸またはカーボンブラックが特に有利である。本発明のゴム混合物で使用される珪酸は従来技術から公知である。例えば $145 \sim 270 \text{ m}^2 / \text{g}$ のBET-表面積 (ASTM D5604)、 $120 \sim 285 \text{ m}^2 / \text{g}$ のCTAB-数 (ASTM D3765) および $0.7 \sim 1.7 \text{ mL} / \text{g}$ の空隙容積 (DIN 66133) を有する珪酸が使用される。従って珪酸としては例えばVN3 (Degussa AG社、ドイツ国) を使用することができる。ゴム混合物中の珪酸の割合は有利には110phrま

で、特に好ましくは15~60 phrであるのが有利である。

【0014】表面にシラノール基を持つカーボンブラックとしては例えばCabot Corporation Billerica社、米国のカーボンブラックCRX2000を使用することができる。このフィラーもゴム混合物中に有利には110 phrまでの濃度で含まれていてもよい。更に、活性のフィラー（カーボンブラックおよび珪酸）だけでなく不活性のフィラーも、ゴム混合物の性質が充填の程度で殆ど何時も連続的に変化することでゲルに結合することおよびそれ故のゴムマトリックスに結合することが認められる。ゴム混合物は求核性基を有するフィラー、例えば $Al(OH)_3$ 、そのもの、鉱物、例えばカオリン、マイカまたは他の珪酸塩を含有していてもよい。

【0015】フィラー上には種々の求核性基も考えられる。原則として複数種のこれらフィラーをゴム混合物に混入してもよく、例えば他のフィラーと組み合わせることもできる。

【0016】ゴム混合物には100部の全ゴム混合物を*20

*基準として10~110 phrのゲルおよび10~110 phrの珪酸が含まれている場合が特に有利である。

【0017】連結剤の R_2 とフィラーの求核性基との反応によって化学結合が生じ、強固のアンカー効果が達成される。連結剤によってゲルと例えば珪酸との間に安定な系が生じる。

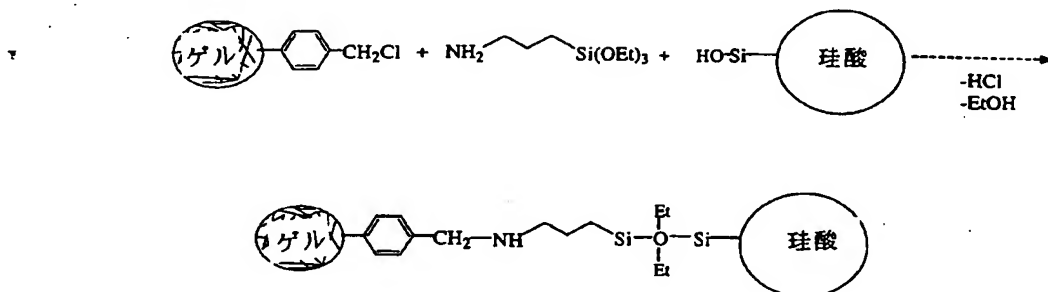
【0018】添加される連結剤の量はゲル上の求電子性中心の数次第であり、例えばフィラーの求電子性基の約25%~100%が連結剤と化学的に結合している。

10 【0019】連結剤の特に有利な例としては例えばアミノプロピルトリエトキシシランまたは3-(2-アミノエチルアミノ)-プロピルトリメトキシシランが挙げられる。

【0020】珪酸および表面にp-クロロメチルスチレン基を持つゲルを含有する連結剤（例えばアミノプロピルトリエトキシシラン）をゴム混合物に添加することによって相応する反応が生じる。この反応を再度以下に説明する：

【0021】

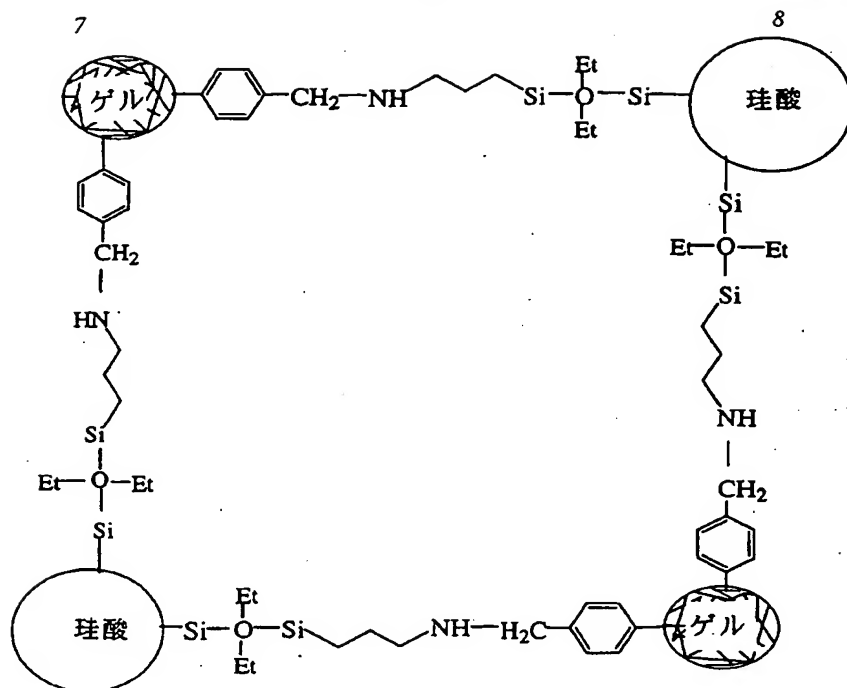
【化1】



ゲルとフィラーとの強固な結合は、ゲルおよび珪酸の反応性中心の数によって、混合物中にネットワークを生じさせることも可能である。

30 【0022】

【化2】



更に本発明のゴム混合物は通例に使用される添加物、例えば老化防止剤（例えば、6PPD：N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミンまたはDTPD：N,N'-ジトルイル-p-フェニレンジアミン）、加工助剤（例えばステアリン酸、ワックス、脂肪、分散剤）および可塑剤（例えばフタル酸エステル）を含有している。通例に使用される添加物には、表面に求核性基を有していない他のフィラー、例えば従来技術の慣用のカーボンブラックも挙げられる。このカーボンブラックは次の特徴を有している：DBP数（ASTM-D2414）90~200 cm³/100 gおよびCTAB数（ASTM-D3765）35~220 m²/g。更に一定の割合の未架橋ゲルあるいは適当な性質を有していないゲルをゴム混合物に含有していてもよく、これはゲルの製法に制約され得る。しかしながらそれらの割合は、加硫物の性質にマイナスの影響を及ぼさないためにできるだけ僅かな量に維持すべきである。

【0023】ゴム混合物の物理的性質を更に改善するためには、求核性基を持つフィラーをポリマーマトリックスに結合させるためにゴム混合物はこの結合を容易にする物質を有しているのが有利である。例えば求核性基を持つフィラーが珪酸である場合には、例えばビス-3-(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド（TESPT）あるいは相応するジスルフィドは実証されている。

【0024】ゴム混合物を加硫するためには硫黄あるいは硫黄提供物質（例えばDTDM-ジモルホルジスルフィド）を使用することができる。しかしながら加硫を他の加硫剤（例えば過酸化化物、樹脂、放射線）の助けの

下で進めることも可能である。更に加硫に影響を及ぼす物質、例えば相応する種類の加硫の促進剤または活性剤（例えば硫黄加硫のためには例えばCBS：ベンゾチアジール-2-シクロヘキシルスルフェンアミド、TMTD：テトラメチルチウラムジスルフィド、TBBS：ベンゾチアジール-2-第三ブチルスルフェンアミド）をゴム混合物に添加する。

【0025】本発明のゴム混合物はゴム成分として少なくとも1種類のポリマー、特に好ましくは天然ゴムまたはシス-1,4-成分>90%を持つシス-ポリイソプレンまたはスチレン/ブタジエン-コポリマーまたはポリブタジエンまたはこれらの混合物から選択されるものを含有する。

【0026】ポリイソブレンはチグラーナツタ触媒【例えばTiCl₄/Al(アルキル)₃】を含有する溶液中で立体特異的に重合することによってまたは微細なリチウムアルキレン（例えばn-ブチルリチウム）の使用下に得られる。特に有利なスチレン/ブタジエン-コポリマーは18~60重量%、特に好ましくは20~50重量%の重合スチレンを含有するものである。溶液-または乳化重合体も特に有利であり。本発明のゴム混合物にとって更にポリブタジエンを使用すべきである。この場合、如何なる方法でこれが製造されるかは重要ではない。

【0027】更に本発明のゴム混合物は従来技術から公知の1種類以上のゴム成分を含有していてもよい。例には例えば以下のものがある：ブチルゴム（IIR）、アクリルニトリル-ブタジエン-コポリマー（NBR）、水素化アクリルニトリル-ブタジエン-コポリマー（HNBR）、エチレン-プロピレン-コポリマー（EP

M)、エチレン-プロピレン-ジエン-ターポリマー (EPDM) または p-プロモメチルスチレンで変性されたイソブチレン-ポリマー。

【0028】本発明のゴム混合物の製造は色々な方法で行なうことができる。例えば1種類以上のゴム成分および場合によっては他の通例に使用される添加物を含むマスターバッチ中のゲルを最初の混合段階で混合装置中に加えることも可能である。求核性基を持つフィラーを第二の混合段階で連結剤および再び場合によっては他の通常使用される添加物と一緒にベース混合物中に添加してもよい。しかしながらゲル、求核性基を持つフィラーおよび連結剤の添加順序を入れ換えることも可能である。ベース混合物の製造後に、この混合物に場合によっては中間貯蔵後に加硫成分を添加し、最終混合物を製造する。未加工品の成形後にそれを加硫に付す。

【0029】既に述べた通り、本発明のゴム混合物は負荷の掛かるゴム製品の製造に使用できる。これらには例えば空気タイヤ、コンベアーベルト、ベルト等を挙げることができる。

【0030】本発明のゴム混合物を自動車タイヤの構成部材の製造に使用するのが特に有利である。例えばサイド部、補強層等を製造することができる。自動車タイヤの、特に自動車空気タイヤのトレッドを本発明のゴム混合物で製造するのが中でも有利である。この場合、トレッドは一つの部分または複数の部分 (カップ-およびベース構造) で構成されていてもよい。特に、道路と接触するトレッド部分 (カップ) にゴム混合物を使用する場合に、本発明のゴム混合物は転がり抵抗に追加的に有利な効果を示す。その他、自動車空気タイヤは構造および混合組成に関しては通例の構成を有している。

【0031】

【実施例】以下の実施例によって本発明を更に詳細に説明する：

実施例1-ゲルA

Lipolan 4046はPolymer Latex GmbH社、ドイツ国のカルボキシル化SBR-ラテックスである。このものは40重量%のステレンを含有しており、2重量%のアクリル酸でカルボキシル化されておりそして53重量%の固形分含有量を有している。このラテックスのゲル含有量は95.9重量%であり、ゲル成分の膨潤指数 (トルエン中) は7.7% (湿った状態の重量/乾燥重量) である。ラテックス粒子は $d_{10}=110\text{ nm}$ 、 $d_{50}=192\text{ nm}$ および $d_{90}=212\text{ nm}$ の直径 (超遠心機) を有している。ラテックス粒子の密度は 0.9744 g/cm^3 である。SBRのガラス転移温度は -33.5°C である。

【0032】ジクミルベルオキシド (DCP) で後架橋するためにラテックスを30重量%の固形分濃度に希釈しそしてオートクレーブに充填する。DCPを固体の状態ですべて添加する (固体生成物を基準として1 ph

r)。ラテックスを 60°C に加熱することによってDCPを溶解しそして攪拌下にラテックス中に良好に分散させる。酸素を除くために反応器内容物を攪拌下に 60°C で減圧しそして窒素を圧入する。この減圧/窒素圧入-ガス処理サイクルを3度繰り返す。その後で反応器を 150°C に加熱する。加熱した際のラテックスの焼き付を回避するために、マントル温度と内部温度との差が 10°C を超えない様に注意する。加熱後に内部温度を少なくとも 150°C に45分維持する。その後で得られたゲルを冷却しそしてMonodurtuchで濾過する。

【0033】DCPでの後架橋によってガラス転移温度は -26.5°C に上昇する。粒度は後架橋によって実質的に影響されない。

【0034】後で得るゴムマトリックス中へのゲルの良好な分布を保証するために、ゲルラテックスをNRと一緒にNR-マスターバッチに加工し、その後で50/50のNR/ゲル-重量比に調整する。

【0035】NR-マスターバッチ成分として61重量%の固形分含有量のTaytex (輸入元: Theodor Durrieu、ハンブルグ、ドイツ国) を使用する。

【0036】ゲルとNR-ラテックスとの混合前に、これをNR-ラテックスの重量を基準として5重量%の5%濃度Dresinate 731-溶液 (Hercules社、ウイリントン、米国の不均化アビエチン酸のナトリウム塩) の添加によって混合する。その後でNR-ラテックスをゲルと、激しい攪拌下に室温で10分混合する。

【0037】NR-ラテックス/ゲル-混合物を製造した後に老化防止剤分散物を添加する。このためにアミン系老化防止剤の10%濃度の水性分散物を使用する。1kgの固体生成物を安定化するために以下のものを使用する: Vulkanox (N-イソプロピル-N-フェニル-p-フェニレンジアミン/製造元: Bayer AG、ドイツ国) の50gの分散物、0.0913gのNaOHおよび0.45gのEmulgator T11 (部分水素化獣脂酸/製造元: Procter & Gamble社、シンシナティー、米国) および0.193gのOulu GP331 (未変性樹脂酸/製造元: Veitsiluto、Oulu、フィンランド)。

【0038】凝固させるために安定化NR-ラテックス/ゲル-混合物を、 60°C に加熱された電解質溶液に攪拌混入し、その際に1kgの固体生成物 (NR-ラテックス/ゲル-混合物) を凝固させるために10Lの水、75gの食塩、13.6gの硫酸アルミニウム・18結晶水、1.5gのゼラチンより成る電解質溶液を最初に導入する。凝固する間、pH値を10%濃度硫酸で4.0に維持する。

【0039】生成物を濾過しそして約40Lの、Lew

atit (Bayer AG、レバークーゼン) によるイオン交換水で後洗浄しそして減圧乾燥室で70℃で乾燥する。ゲルA/NR-マスターバッチが得られる。

【0040】実施例2-ゲルB:ゲルBはSBR-ラテックス (Polymer Latex GmbH社、ドイツ国; 前のBayer France、Port J r me) から出発して1.5 phrのジクミルベルオキシドで後架橋しそして5 phrのクロロメチルスチレンでグラフト反応させることによって製造される。このゲルは純粋な状態で、即ちマスターバッチ技術を使用せずに分離する。

【0041】Baystal 1357/4は22重量%のスチレン含有量および38重量%の固形分含有量を有する非カルボキシル化SBR-ラテックスである。このラテックスのゲル含有量は75重量%であり、ゲル化した成分の膨潤指数 (トルエン中) は61 (湿った状態の重量/乾燥重量) である。ラテックス粒子は $d_{10}=50\text{ nm}$ 、 $d_{50}=56\text{ nm}$ および $d_{90}=60\text{ nm}$ の直径を有している。ラテックス粒子の密度は 0.9281 g/cm^3 である。SBRのガラス転移温度は -57°C である。

【0042】DCPで後架橋することによってゲルの粒度は実質的に影響されない。即ち、ゲル含有量は97.5重量%に増加しそして密度は 0.9717 g/cm^3 に増加し、膨潤指数は5.4%に低下しそしてガラス転移温度は -26.5°C に上昇する。

【0043】後架橋に続いてゲルを5 phrのクロロメチルスチレンをグラフトさせる。この目的でゲルをアルキルスルホナートのNa-塩 (Mersolat K30、製造元: Bayer AG、ドイツ国) で後安定化し (ゲル固形分含有量を基準として0.75%) そして水で22%の固形分濃度に希釈する。室温でゲル固形分含有量を基準として5 phrのクロロメチルスチレン (製造元: Dow Chemical社、Stade、ドイツ国) およびゲル固形分含有量を基準として0.2%の50%濃度p-メタンヒドロペルオキシド (Triganox NT50、製造元: Akzo Nobel社、アルンハイム、オランダ) 並びに1-ヒドロキシメタンスルフィン酸2水和物のNa塩13.4%濃度水溶液 (ゲル固形分含有量を基準として0.09%) (Rongalit、製造元: BASF AG社、ドイツ国) を添加しそして攪拌下に70℃に加熱する。内部温度を、100%の重合転化率に相当する最終固形分含有量が達成されるまでの間 (約1時間) 70℃に維持する。反応の間、反応混合物のpH値を1Nの水酸化ナトリウム水溶液の滴加によって10に維持する。

【0044】ゲルの単離前にこれをフェノール系老化防止剤の分散物と混合し、その際に100gのラテックス固形分含有量を基準として1.3gの分散物を使用する (ラテックス固形分含有量を基準として0.65重量

%)。安定剤分散物は10.8重量部のLewatit (Bayer AG、レバークーゼン) によるイオン交換水および1.2重量部の乳化剤NP 10 (エトキシ化ノニルフェノール/製造元: Bayer AG社、ドイツ国) に対して、1重量部のVulkanox ZKF (2, 2-メチレンビス (4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール) /製造元: Bayer AG、ドイツ国)、4重量部のVulkanox KB (2, 6-ジ第三ブチル-4-メチルフェノール/製造元: Bayer AG、ドイツ国)、7重量部のIrganox PS800 (Ciba Geigy社、スイス国) を含有しておりそして95℃に加熱されたNP 10-水溶液中でこの老化防止剤混合物をUltraturax-分散処理することによって製造する。

【0045】100gのゲルBを単離するために、老化防止剤と混合されたゲルを65℃に加熱された沈殿浴中に導入攪拌する。その際にこの沈殿浴は1245gのLewatit (Bayer AG、レバークーゼン) によるイオン交換水、46.8gの食塩、および10%濃度硫酸でpH4に調整されている25gの1%濃度沈殿助剤 (Superfloc C567 Flocculant/製造元: Cytec Industrie社、米国) より成る。凝固する間に別の10%濃度硫酸を添加することによってこの液をpH4.0 \pm 0.5に調整する。凝固した生成物を65℃で各30分2度洗浄する。その際にゴムを基準として5倍量の水を使用する。乾燥後にゲルBを得る。

【0046】グラフト後に元素分析で測定される塩素含有量は0.4重量%である。グラフトによってガラス転移温度の状態に影響はない。

【0047】実施例3-ゲルC:ゲルCはSBR-ラテックスBaystal 1357 (製造元: Polymer Latex GmbH社、ドイツ国) から出発して1.5 phrのジクミルベルオキシドで後架橋しそして10 phrのクロロメチルスチレンでグラフト反応させることによって製造される。グラフトの前にゲルのコロイド安定性を1.5重量%のMersolat K30 (製造元: Bayer AG社、ドイツ国) の添加によって改善する。重合の活性化は0.4重量%のTriganox NT50 (製造元: Akzo Nobel社、アルンハイム、オランダ) および0.18重量%のRongalit (製造元: BASF社、ドイツ国) を用いて行なう。ポリマーゲルはゲルBで記載した様に安定化しそして純粋な状態で、即ちマスターバッチ技術を使用せずにラテックスから分離する。

【0048】グラフト後にゲルCは1重量%の塩素を含有している。98重量%のゲル含有量、3.8の膨潤指数および -24°C のガラス転移温度を有している。

【0049】実施例4-ゲルD:ゲルDは39重量%のスチレンを含有し、 $d_{10}=108\text{ nm}$; $d_{50}=125\text{ n}$

m; d₅₀ = 135 nm; 95.5重量%のゲル含有量;
13.5の膨潤指数; -34℃のガラス転移温度を有す
るSBR-ラテックス(製造元: Bayer AG、レ
バカーゼン、ドイツ国)から出発して、1.2 phrの
ジクミルペルオキシドでの後架橋および3 phrのクロ
ロメチルスチレンでのグラフト反応によって製造する。
予備架橋しそして変性したラテックスをゲルAに付いて*

表1:

	従来技術の参考 例 [phr]	参考例 [phr]	本発明の混合物 [phr]
成分	1	2	3
天然ゴム	100	100	100
ゲルB	—	30	30
珪酸VN3**	50	20	20
シランS169**	4	1.6	1.6
アミノプロピルー	—	—	0.55*
トリエトキシシラン	—	—	—
老化防止剤6PPD	1	1	1
酸化亜鉛	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2
硫黄	1.65	1.65	1.65
促進剤TBBS	1	1	1
促進剤DPG	1	1	1

* (即ち、ゲルの求電子中心の数の約25%が連結剤と
結合している)

** Degussa AG社、ドイツ国

単位 phr は全部で100重量部のゴム成分を基準とす

*記載した通り安定化しそして50%濃度のNR-マスタ
ーバッチとして加工することができる。

【0050】以下の表1に示す様に、混合物を慣用の方
法で製造する。その際にゲルBをフィラーとして使用す
る。

【0051】

る。

【0052】ゴム混合物を150℃で30分加硫する。

【0053】

表 2 :

	従来技術の参考 例 [phr]	参考例 [phr]	本発明の混合物 [phr]
性質	1	2	3
引裂強度 [MPa] DIN 53504	22.2	19.8	21
応力値 100% [MPa] DIN 53504	1.42	1.98	2.1
応力値 300% [MPa] DIN 53504	7.24	9.3	10.19
硬度 [ショア硬度 A] DIN 53505	57	57	58
反発弾性 [%] 23℃ DIN 53512	54	56	57
反発弾性 [%] 70℃ DIN 53512	60	69	71

表 2 から、混合物 2 および 3 の 70℃での反発弾性値は 23℃での反発弾性値はほぼ同じレベルのままで、混合物 1 に比較して劇的に増加し得る。従ってヒステリシス挙動の改善が明示されていることは明らかである。同時に本発明の混合物 3 の場合には比較的の高い応力値が測定される。この性質は加硫した生成物の剛性およびまた

【0054】自動車タイヤのトレッドの製造にゴム混合

物（混合物 3）を使用した場合には、向上した剛性は例えばパターンブロックの側面部にとって重要であり、これは良好なトラクションをもたらす。反発弾性の値から、本発明の混合物が濡れ面滑り挙動（23℃での反発弾性の値）が同じ程度のまま低下した転がり抵抗（70℃での増加した反発弾性値）を示すことが判る。また、減衰特性が最適でありそしてトラクション並びに寿命が改善された自動車空気タイヤも製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テームト* (参考)

// B 2 9 K 105:06

105:24

B 2 9 L 30:00

(72) 発明者 トーマス・ショル
ドイツ連邦共和国、51469 ベルギッシ
ュ・グラートバッハ、アルテ・ヴィッパ
フルテル・ストラーセ、24アー
(72) 発明者 ベーター・ヴェントリング
ドイツ連邦共和国、51357 レーフエルク
ーゼン、フランツ・マルクー ストラ
ーセ、9

(72) 発明者 ミヒヤエル・ヴェル
ドイツ連邦共和国、38159 ヴエヒエルデ、
アウエストラーセ、22
(72) 発明者 ビクター・モンロイ
アメリカ合衆国、ノースカロライナ州
28270、ドクター・シャーロット、ラー
スロット、5717